

中文摘要

本研究主要目的在發展奈米膠粒粒間作用研究所需的多尺度模擬之理論方法與軟體工具，並配合相關膠粒實驗，探討奈米膠粒的微觀機制與巨觀現象。本研究的主要內容包括：(1) 膠體顆粒的粒間作用機制與其數值模型之探討，(2) 隨機布朗運動機制與離散元素模擬之整合，(3) 配合實驗進行數值模擬，探討相關變因之影響。

在微觀的尺度下，顆粒的表面作用力主宰著顆粒與顆粒間的交互作用。而顆粒與顆粒的粒間作用力，可根據作用範圍分成：長距離、短距離和超短距離作用力。本研究釐清文獻中重要的粒間作用力及其相關理論，並實作相對應之數值模型於離散元素模擬程式，探討這些作用力對顆粒運動行為的影響。在懸浮液中，膠體顆粒的動態行為，亦受到溶液分子隨機碰撞所影響。本研究亦整合隨機布朗運動的機制於離散元素模擬，更適切的模擬膠粒在溶液中的動態聚結或分散行為。本研究並以單徑光閘晶體堆疊製程與雙徑膠粒殼核結構製程為應用案例，配合實驗進行數值模擬，探討相關變因之影響。

英文摘要

The main objective of this research is to develop multiscale modeling techniques and simulation toolkits for studying colloidal nanoparticle interactions. We have studied: (1) inter-particle mechanisms and their corresponding numerical models for colloids, (2) stochastic nature of Brownian dynamics and its integration with a deterministic discrete element method, and (3) associated microscopic mechanisms and controlling factors of colloidal processes in the laboratory.

Surface forces dominate the colloidal particle interactions at the microscopic scale. For colloids, the inter-particle forces can be classified into the long-ranged, short-ranged and very-short-ranged interaction forces. In this study, we have investigated the theories for these interaction forces and implemented the corresponding numerical models in an object-oriented discrete element analysis software program. Additionally, the effects of collisions with solvent molecules have been studied. The stochastic nature of collisions has been incorporated through the machinery of Brownian dynamics. Integrating Brownian dynamics with a discrete element simulation improves the predictive abilities for colloidal particle dynamics. We have conducted two technologically important case studies. The first case is to investigate packing structures of photonic bandgap crystals and the second case is to study synthesis of bimodal core/shell structures. Through these case studies, the associated microscopic mechanisms and controlling factors during colloidal processes have been investigated.

一、前言

奈米結構科技 (nanostructure science and technology) 已漸漸成為當前國內、外相當重要的研究議題之一 [1-3]。奈米結構科技包含許多跨領域的基礎與應用研發，依據 [1] 的建議，我們由圖 1 可約略一窺奈米結構科技中相關之研發課題。

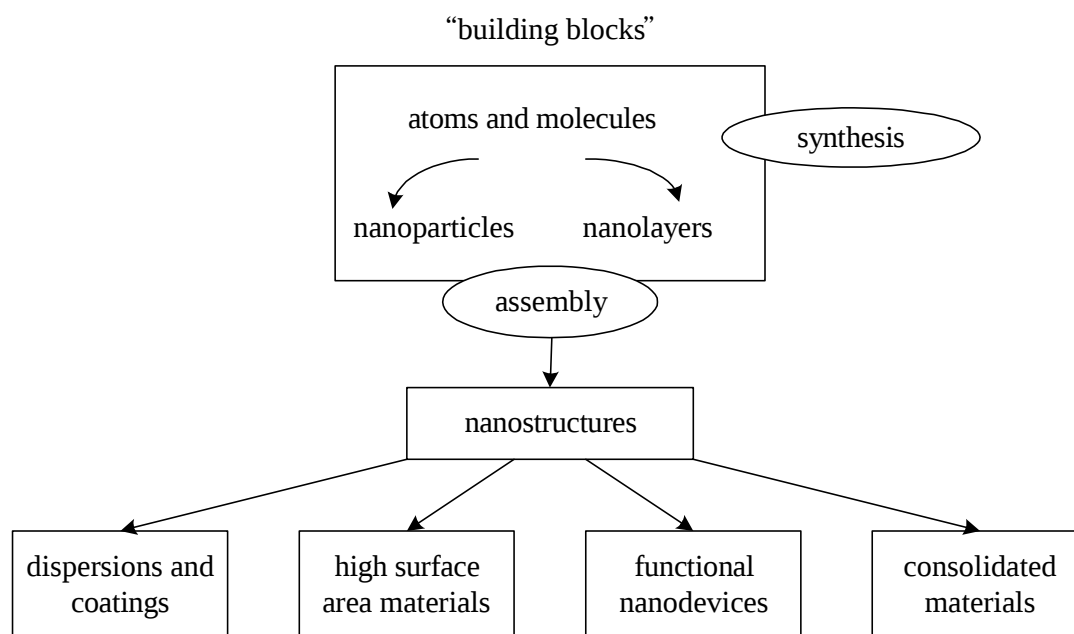


圖 1：奈米結構科技的研發課題關係表（修改自 [1]）。

由圖 1 我們可以瞭解奈米結構科技基本上是透過由原子與分子合成的奈米積木 (building blocks)¹，組成特殊的奈米結構 (nanostructures)，並由此奈米結構進一步製成各種應用領域所需的材料與元件。

隨著電腦軟、硬體的快速成長，計算與模擬 (modeling and simulation) 也已經成為從事奈米結構科技研究時，不可或缺的工具。而上述奈米結構科技的研究，更需要進一步結合跨領域的多尺度模擬 (multiscale modeling)。舉例而言，原子的互動狀況及其聚集行為 (collective behavior) 決定奈米積木間的交互作用。而這些交互作用更進一步決定了由奈米積木組成的奈米結構。長度尺度 (length scales) 在此例中便牽涉到原子 (10^{-1} nm)、奈米積木 (1-100 nm) 及奈米結構 (10-1000 nm)。由於其高重要性，多尺度模擬在奈米結構科技研究的綜合報告中被進一步指明為未來研發時必須克服的主要挑戰 [1]。

二、研究目的

本研究的遠程目標即在發展從事奈米結構材料 (nanostructured materials) 研究所需的多尺度模擬之理論方法與軟體工具。目前將重點放在奈米陶瓷膠粒間作用之研

¹ 這些奈米積木包括奈米顆粒 (nanoparticles)、奈米層 (nanolayers)、奈米管 (nanotubes) 等。

究。研究的主要內容包括：

1. **膠體顆粒的粒間作用機制與其數值模型之探討：**對於模擬顆粒動態行為，最關鍵的就是要了解每個顆粒在溶液中所受到的各種作用力。這些包括顆粒與顆粒、顆粒與介質、以及空間中各種力場的作用。在模擬中，各種作用力均需利用相對的數值模式來表示其定量的作用，因此我們需要探討重要的膠體顆粒粒間作用力之相關理論與計算模式。
2. **隨機布朗運動機制與離散元素模擬之整合：**應用離散元素分析法，來協助我們了解膠體粒子在溶液中的動態行為，已有相當成功的研究案例 [4]。然而這些模擬並未整合具有隨機特性的布朗運動。在奈米尺度下，布朗運動的影響相對顯著，因此我們需要延伸既有的離散元素模擬程式，整合布朗運動的機制。
3. **配合實驗進行數值模擬，探討相關變因之影響：**將計算與模擬所觀察的行為或預測的結果與相關實驗作定量的比對，是落實計算模擬在探討奈米陶瓷膠粒行為的重要工作。因此我們需要設計或配合相關實驗，探討這些理論與模擬的適用範圍。並深化此模擬的預測能力，探討相關變因對膠粒製程的影響。

三、文獻探討

在微觀的尺度下，顆粒的表面作用力（surface forces）主宰著顆粒與顆粒間的交互作用。當二個顆粒相距甚遠時，顆粒間的距離，通常可以用心對心（center to center）的距離來代表。然而，當二個顆粒相當接近時，表面距離（surface separation）就變成較重要的參數。同時，顆粒間的介質（medium）也扮演了更重要的角色，不但影響顆粒的表面性質，更是顆粒間傳遞作用力的媒介。顆粒與顆粒的粒間作用力，可根據作用範圍加以分類。例如：庫倫力（Coulombic forces）屬於長距離作用力；凡得瓦力（van der Waals forces）在原子尺度屬於長距離作用力，而在巨觀尺度則屬於短距離作用力；共價鍵（covalent bonding）、氫鍵（hydrogen bonding）等透過場電子交換或共用形成的作用力，則屬於超短距離作用力（very-short-ranged forces）。在以下 3.1 與 3.2 節，我們分別就文獻中 [5-11] 所提及的重要粒間作用力（或表面作用力）與相關理論作一描述。

微顆粒在溶液中動態行為顯著的受到布朗運動所影響。英國植物學家 Robert Brown 於利用顯微鏡觀察懸浮於水中的花粉時，發現這些花粉會做連續快速而不規則的隨機移動，這種移動稱為布朗運動 [12]。一般認為布朗運動是由於膠體顆粒在溶液中，受到其微小分子隨機碰撞所產生。此種動態行為具有下列主要特性：（1）顆粒的運動是非常不規則的，由平移及轉移所構成，而且其軌跡無法以平滑曲線表示。（2）顆粒間之移動相互獨立，甚至於當粒子互相接近至比其直徑小的距離時也是如此。（3）粒徑愈小的顆粒，其運動愈活潑。（4）顆粒的組成及密度對其運動沒有影響。（5）顆粒所存在液體之粘性愈低或溫度愈高時，顆粒的運動愈活潑。（6）顆粒的運動是永遠不會停止的。在以下 3.3 節，我們就文獻中 [13-15] 所提及模擬布朗運動之相關理論與計算模式作一描述。

3.1 凡得瓦力、靜電力與 DLVO 理論

3.1.1 凡得瓦力 (van der Waals forces)

凡得瓦力通常以吸引力的模式存在於顆粒之間，是由於原子或分子表面所帶的極性產生，主要以下列三種形式存在：

1. Keesom interaction：二個具有極性的粒子相接近時，自然形成一種電場，使其個別依較適當的方向排列，從而互相吸引（圖 2）。

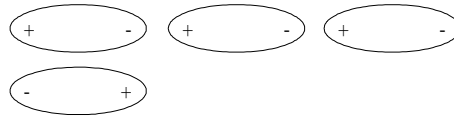


圖 2：Keesom interaction 示意圖。

2. Debye interaction：一個具有極性的粒子，激發另一可極化 (polarizable) 的粒子形成暫時的極性，自然形成一種電場，使其個別依較適當的方向排列，從而互相吸引（圖 3）。

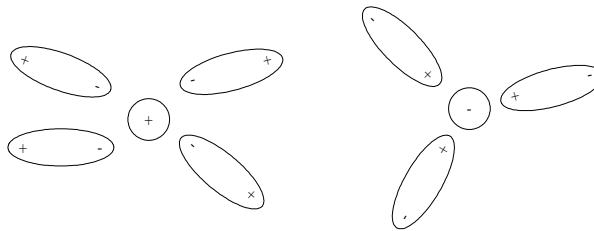


圖 3：Debye interaction 示意圖。

3. London or dispersion force：一個粒子因電子的波動產生暫時的極性，激發另一可極化 (polarizable) 的粒子形成暫時的極性，自然形成一種電場，使其個別依較適當的方向排列，從而互相吸引（圖 4）。

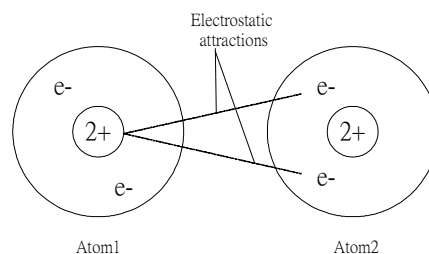


圖 4：London or dispersion force 示意圖。

3.1.2 靜電力 (electrostatic forces)

當粒子沉浸入具有極性的介質中，顆粒的表面會根據其與溶劑的化學平衡狀態，吸附或解離帶電的離子，而溶液帶有相反電荷的離子 (counter ions)，因而會包圍在粒

子表面形成表面吸附層 (adsorbed layer)；為了維持整個溶液的電中性，鄰接著吸附層，溶液中相反電荷的離子濃度則漸漸減低，形成擴散層 (diffuse layer)，這就是所謂的電雙層理論 (double layer)。溶液中相同的顆粒會帶有相同的電雙層，因而以相對的庫倫作用力相斥；Gouy-Chapman 理論以數學模式描述溶液中兩兩顆粒的靜電斥力，是以指數函數的型態存在 (圖 5)。

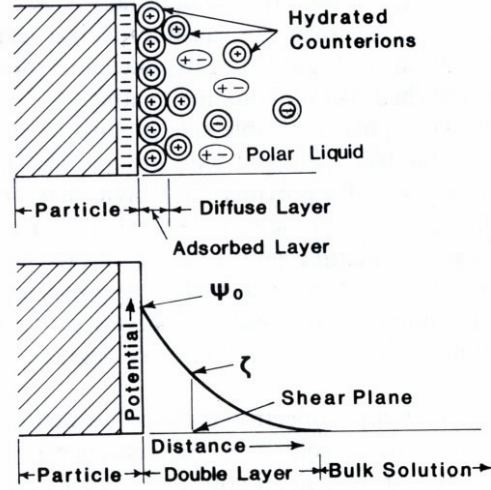


圖 5：電雙層理論示意圖 [11]。

3.1.3 DLVO 理論

電雙層的靜電斥力與相吸引的凡得瓦力決定極性溶液中膠體粒子的穩定性 (stability)。根據 DLVO 理論，顆粒與顆粒間的總能量 (potential energy) 可以表示為 (圖 6)：

$$V_{total} = V_{vdw} + V_{ele} \quad (1)$$

$$V_{vdw} = -\frac{H}{6} \left[\frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2h(r_1 + r_2)} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2h(r_1 + r_2) + 4r_1 r_2} + \ln \left(\frac{h^2 + 2h(r_1 + r_2)}{h^2 + 2h(r_1 + r_2) + 4r_1 r_2} \right) \right] \quad (2)$$

$$V_{ele} = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{RT}{zF} \right)^2 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \times \left[\tanh \left(\frac{zF\zeta_1}{4RT} \right) \tanh \left(\frac{zF\zeta_2}{4RT} \right) \right] e^{-\kappa h} \quad (3)$$

其中

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum z_i^2 c_i}{\epsilon_r \epsilon_0 RT}}$$

h : 粒子與粒子間的表面距離

r_1, r_2 : 粒子半徑

ζ_1, ζ_2 : 粒子表面電位

H : Hamaker 常數

κ	: Debye-Huckel 參數， κ^{-1} 代表電雙層厚度。
F	: 法拉第常數
z	: 電解質的價數
c	: 電解質的莫爾濃度
ϵ_r	: 相對介電係數
ϵ_0	: 真空介電常數
R	: 氣體常數
T	: 絕對溫度

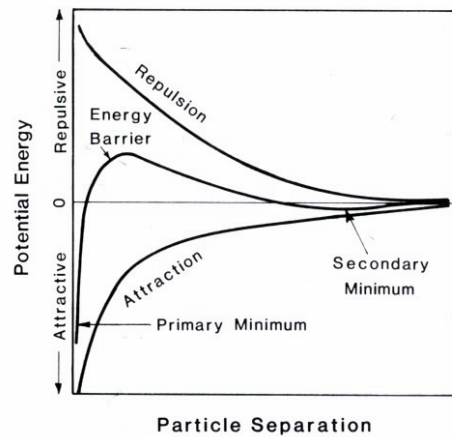


圖 6：DLVO 理論粒間能量變化曲線 [11]。

3.2 超短距離作用力（very-short-range force）與 JKR 連體接觸理論

當原子、分子或膠體顆粒表面距離非常靠近時，因為電子雲的互相重疊，粒子間的交互作用變得相當複雜。此間的交互作用機制，有可能會產生化學鍵結（例如共價鍵、氫鍵），也有可能產生玻恩斥力（Born repulsion）。我們嘗試以 JKR 理論的數值模型描述二個粒子從互相接近，到非常短的表面距離，再到完全相撞變形。

JKR 理論以連體力學為基礎，解釋兩顆粒發生碰撞時之力學行為。當碰撞發生時，兩顆粒間之接觸面會受到吸引力及表面電荷的影響，而產生如圖 7 所示之彈性變形，其主要之性質有三：

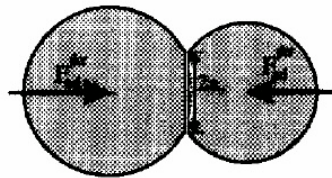


圖 7：顆粒碰撞時所產之彈性變形 [8]。

1. 顆粒間之碰撞面積會隨著外加力 F 的增加而變大。
2. 當力量 F 消除時，此碰撞面積仍會維持，並不會因此而消失，而此碰撞面之半徑 a 與 F 之關係為：

$$a^3 = \frac{r^*}{k_e^*} \left[F + 3\pi r^* W_{ad} + \sqrt{6\pi r^* W_{ad} F + (3\pi r^* W_{ad})^2} \right] \quad (4)$$

$$\text{式中：} r^* = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$$

$$k_e^* = \frac{4}{3\pi \left(\frac{1-\nu_1^2}{\pi E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{\pi E_2} \right)}$$

W_{ad} = adhesion work

F = adhesion force

3. 我們必須施予一向外之拉力（如圖 8），才可將兩顆粒分開，此現象乃是因為此接觸面尚存在互相吸引的能量，所產生之黏著力（Adhesion）。

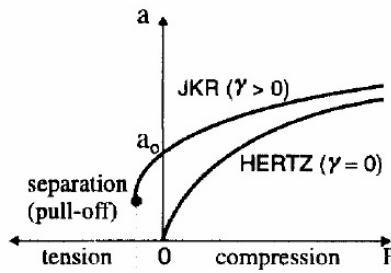


圖 8：兩顆粒所在之黏著力 [8]。

而此黏著力與兩顆粒間作用力之關係，可以用 Derjaguin 近似式表示。當表面距離 h 遠小於兩球形顆粒之半徑 r_1 及 r_2 時：

$$F(h)_{sphere} = 2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} V(h)_{plane} \quad (5)$$

式中 $V(h)_{plane}$ ：單位面積顆粒間互相吸引的能量

3.3 溶液對顆粒的作用力與布朗運動

微顆粒在溶液中動態行為顯著的受到布朗運動所影響。一般認為布朗運動是由於膠體顆粒在溶液中，受到其微小分子隨機碰撞所產生。Ermak *et al.* [13, 14] 發表一系列有關布朗運動之計算模式。當顆粒在溶液中處於熱平衡狀態下時，其運動平衡方程式可以由 Langevin 平衡方程式表示：

$$m\ddot{x} + 6\pi\eta a v = F(t) + X(t) \quad (6)$$

式中 η 為溶液之黏滯係數， $F(t)$ 為顆粒間作用力及外加力場之總合，而 $X(t)$ 代表布朗運動引致的隨機合力。經由計算於時間點 t 之力量後，顆粒在下一個計算時間之位置可由下式計算而得：

$$r = r_0 + \frac{v_0}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta t}) + \frac{F_0}{m\beta} \cdot \left[t - \frac{1}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \right] + R \quad (7)$$

其中 $\beta = \frac{6\pi\eta a}{m}$ ， R 代表布朗運動在一個時間間距內的隨機位移量，可透過具有下列統計參數的高斯分佈取樣決定：

$$\mu = \langle R \rangle = 0$$

$$\sigma^2 = \langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2 = \frac{3kT}{m\beta^2} (2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})$$

顆粒下一個計算時間之速度可由下式計算而得：

$$v = v_0 \frac{(2\beta t e^{-\beta t} - 1 + e^{-2\beta t})}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} + \beta(r - r_0) \cdot \frac{(1 - e^{-\beta t})^2}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} + \frac{F_0}{m\beta} \cdot \frac{[\beta t(1 - e^{-2\beta t}) - 2(1 - e^{-\beta t})^2]}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} + V \quad (8)$$

其中 V 代表在一個時間間距內的隨機速度變量，可透過具有下列統計參數之高斯分佈的取樣決定。

$$\mu = \langle V \rangle = 0$$

$$\sigma^2 = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2 = \frac{6kT}{m} \cdot \frac{[\beta t(1 - e^{-2\beta t}) - 2(1 - e^{-\beta t})^2]}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})}$$

另外 van Gunsteren 與 Berendsen [15] 更進一步延伸上述的 Euler forward 計算模式，使 Brownian dynamics 有限差分運算亦能使用較準確的 Verlet 計算模式 [16, 17]。

然而當時間尺度遠大於微小分子運動尺度時，我們可應用以 Fokker-Planck equation [12] 為基礎推導的 Wiener process 理論，從擴散 (diffusion) 的角度來建立布朗運動的數值模型。在擴散尺度 (diffusive scale) 的布朗運動，則可用下列數值模型模擬。在同一方向軸上，在時間 t 內，布朗運動所造成位移大小為 x_i 的機率函數為 [18]：

$$f(x_i, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n(x, t) dx_j dx_k = \frac{\exp(-x_i^2 / 4D_0 t)}{(4\pi D_0 t)^{1/2}}, \quad j \neq k \neq i \quad (9)$$

式中擴散係數 $D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ 。從另外一個觀點來看，在擴散尺度的時間間距中，顆粒受到布朗運動作用，在一個時間間距內的隨機位移量可透過具有下列統計參數的高斯分佈取樣決定：

$$\mu = \langle R \rangle = 0$$

$$\sigma^2 = \langle R^2 \rangle - \langle R \rangle = 2D_0t$$

四、研究方法

4.1 膠體顆粒的粒間作用機制與其相對應數值模型

本研究案以 C++ 語言 [19] 配合物件導向設計技術如設計模式 (design patterns) [20] 開發一兼具高度彈性與效率的離散元素分析軟體系統 [21]。所應用之數值方法則根據協同主持人洪居萬博士所開發之膠體粒子模擬程式作進一步延伸。配合本研究案，我們亦開發一套針對離散元素的視覺化的後處理工具，可以清楚地表現膠粒在模擬過程中的動態行為 [22]。本研究所整合的粒間作用力場如表 1 及圖 9 所示，相關之論文發表詳參考文獻 [6-8]。

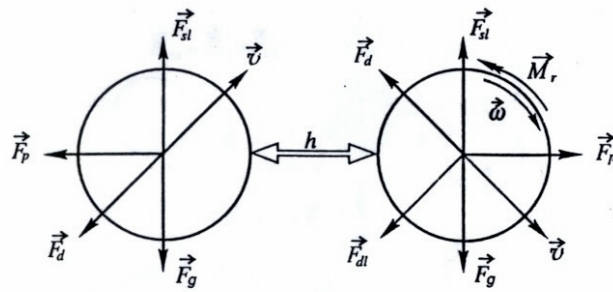


圖 9：DEM 程式整合顆粒間作用合力圖 [9]。

表 1：DEM 程式整合力場一覽表

Characteristic Force	Functional Form	Symbol Explanation
Electrical force	$f(r, h, \varepsilon, \varepsilon_0, \zeta)$ Eq. (3)	r : the radius of the particles h : the surface-to-surface distance ε : the dielectric constant ε_0 : the permittivity of vacuum ζ : the zeta potential
van der Waals attractive force	$f(r, h, A_H)$ Eq. (2)	r : the radius of the particles h : the surface to surface distance A_H : the Hamaker constant
Stokes viscous force	$F_d^\omega = -6\pi\eta r \vec{v}$	η : the apparent viscosity r : the radius of the particle $\vec{v}$: the velocity of the particle
Buoyancy force	$F_b^\omega = -(4/3)\pi r^3 \rho_f \vec{g}$	r : the radius of the particle ρ_f : the density of the flow media $\vec{g}$: the gravity force
Gravitational force	$F_b^\omega = -(4/3)\pi r^3 \rho_p \vec{g}$	r : the radius of the particle ρ_p : the density of the particle $\vec{g}$: the gravity force

Rotational resistance (Inertial force)	$\vec{M}_r = -8\eta\pi r^3\omega$	η : the apparent viscosity r : the radius of the particle ω : frequency
Hydrodynamic lift	$\vec{F}_h = \pi r^3 \rho_g \vec{\omega} \times \vec{v}$	r : the radius of the particle $\vec{\omega}$: the rotational vector $\vec{v}$: the velocity of the particle

4.2 整合布朗運動機制的離散元素 (DEM) 模擬

在布朗運動模組的開發方面，在每個時間點，DEM 程式會根據每個粒子在空間中的位置，計算受到的所有作用力總合，再根據 Eq. (7) 與 Eq. (8) 推算粒子在下一個時間點的位置和速度。在每個時間點，必須根據每個粒子在空間中的相對位置，先判斷已經形成聚結的聚結顆粒 (cluster)。若粒子與粒子間的表面距離小於 DLVO 理論的平衡位置 (相吸能量等於相斥能量的位置)，則視為同一聚結顆粒 (圖 10)。

對每個由 n 顆粒產生的聚結顆粒，我們以下列方式決定代表此聚結顆粒的有效半徑 r_{eff} ：

$$r_{eff} = \sqrt[3]{\frac{3 \times \sum_{i=1}^n m_i}{4\pi\rho}} \quad (10)$$

式中 m 與 ρ 分別代表顆粒的質量與密度。在分析過程中，相同聚結顆粒內的每個粒子，在每個時間點，給定相同的布朗運動取樣。另外在模擬的過程中，因為布朗運動係由隨機取樣決定位移及速度，因此在空間中不同的粒子有可能會佔據同樣的位置，產生不合理的幾何矛盾。這些不合理的幾何矛盾必須於模擬時排除。

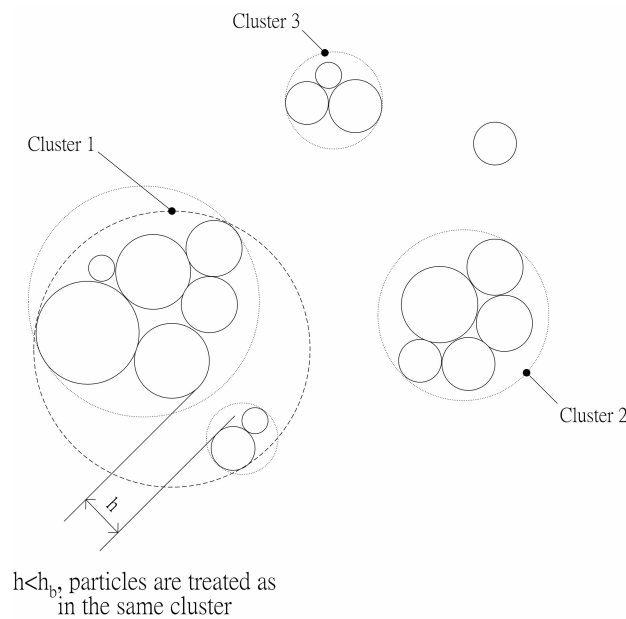


圖 10：聚結顆粒的判斷。

五、結果與討論

5.1 單徑光閘晶體堆疊製程模擬

利用類似 Stöber 的溶膠凝膠法，在鹼性乙醇／水溶液情況下，可以合成得到粒徑均一的二氧化矽（ SiO_2 ）膠粒。單徑分散之二氧化矽膠粒利用其自我組合能力經自然沉降以及電場排斥力，可於氧化鋁（ Al_2O_3 ）的基板表面堆疊成為三維人造蛋白石結構的光閘晶體 [23, 24]，並可以利用 SEM 或 TEM，對成品作堆疊結構的觀察。根據 SiO_2 和 Al_2O_3 的表面電位與 pH 值的關係曲線（圖 11），在如圖 11 之 a、b、c 三種 pH 值環境， SiO_2 堆疊觀察照片如圖 12 (a)、(b)、(c) 所示。

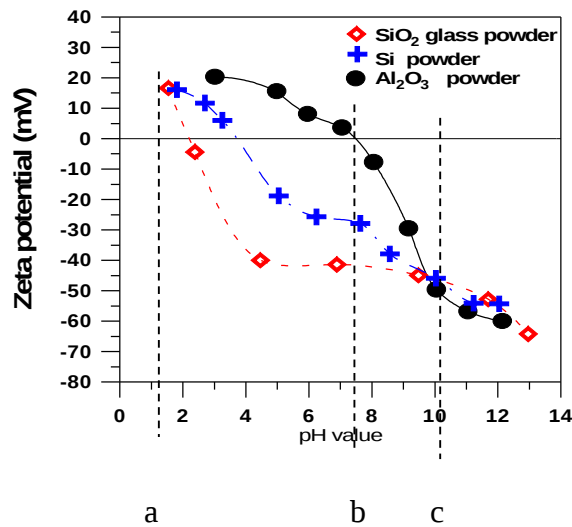


圖 11：表面電位與 pH 值的關係曲線

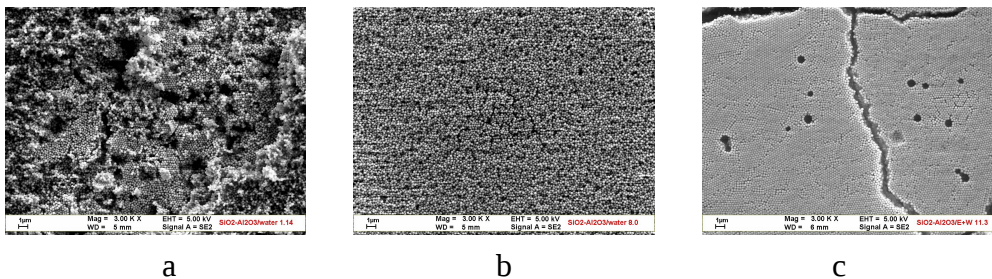


圖 12： SiO_2 堆疊結果之 TEM 觀察照片（上視圖）

本研究應用所開發之膠粒動態模擬程式，模擬單徑分散之 SiO_2 膠粒沉降於 Al_2O_3 的堆疊過程，透過觀察實驗成品與數值模擬的堆疊結果之比較，探討製程中之各種控制變因與瑕疵成形的相關性。根據實驗環境設定模擬參數，模擬結果如圖 13 (a)、(b)、(c) 所示。

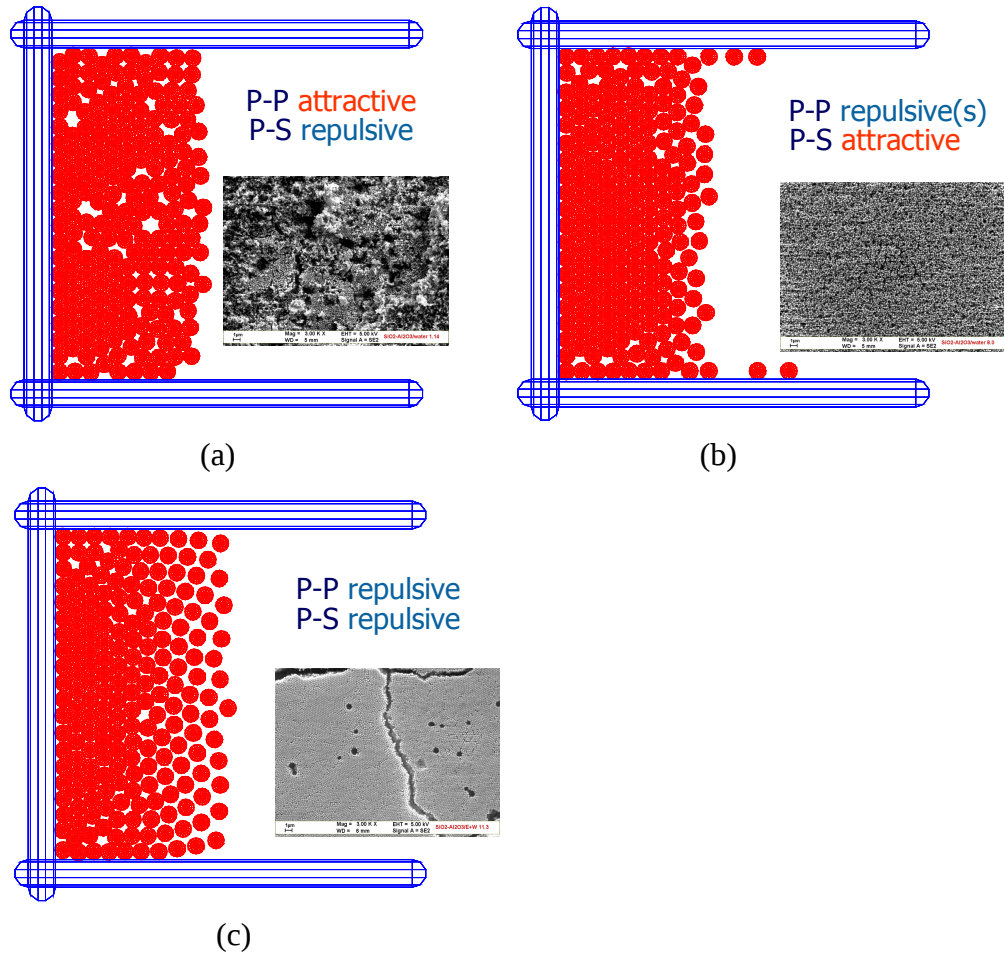


圖 13：單徑光閘晶體堆疊製程之模擬結果

根據模擬結果，可以觀察到以下幾點膠粒堆疊的特性：

1. 膠粒與膠粒間存在較大的互斥作用時，在堆疊的表面易因互斥作用產生相互調整的機制，因而得到較平整的表面。
2. 膠粒與膠粒間存在較互相吸引的作用時，在堆疊的結構中極易產生大小不均勻的孔隙，其主要原因是在堆疊過程中產生膠粒聚結。
3. 膠粒和基板之間的作用為相互吸引或相互排斥，會影響邊界層的堆疊結構。

5.2 雙徑膠粒殼核結構製程模擬

利用殼核（core/shell）結構的膠粒製程，對特定材料的膠粒進行表面改質，近年來在精密陶瓷材料的應用上相當流行。利用異質膠體溶液混合的方式（heterogeneous aggregation）來合成殼核結構，是較為經濟的製程。本研究案實驗嘗試合成之殼核結構材料為在直徑為 300 nm 的二氧化矽（ SiO_2 ）表面覆蓋直徑為 30 nm 的二氧化鈦（ TiO_2 ）。根據 SiO_2 和 TiO_2 的表面電位與 pH 值的關係曲線（圖 14），可以觀察到在 pH 值約為 3 的環境中， SiO_2 表面約帶 -30 mV 的表面電位， TiO_2 的表面約帶 15 mV 的表面電位，因此， SiO_2 與 SiO_2 間可以保持穩定的分散狀況， TiO_2 與 TiO_2 間也可以保持穩定的分散狀況，而 SiO_2 與 TiO_2 間可以因為帶有不同電性而相互吸引。利用此一

表面電位異同的特性，可以藉由 heterogeneous aggregation 的方式合成 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 的殼核結構。實驗合成結果如圖 15。本研究延伸所開發的離散元素膠粒模擬程式，整合布朗運動的機制，模擬上述雙徑膠粒 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 殼核結構製程模擬，模擬結果如圖 16 所示。

根據模擬結果，可以觀察到以下幾點雙徑膠粒殼核結構製程的特性：

1. TiO_2 因為尺度達到奈米等級，布朗運動產生極大的影響，為膠粒在溶液中主要的驅動力因素，因此極易形成聚結。
2. SiO_2 與 TiO_2 在混合溶液中的濃度會影響 TiO_2 覆蓋層的均勻度。
3. 設法增加 SiO_2 在溶液中的速度，可以增加 TiO_2 覆蓋層的均勻度。

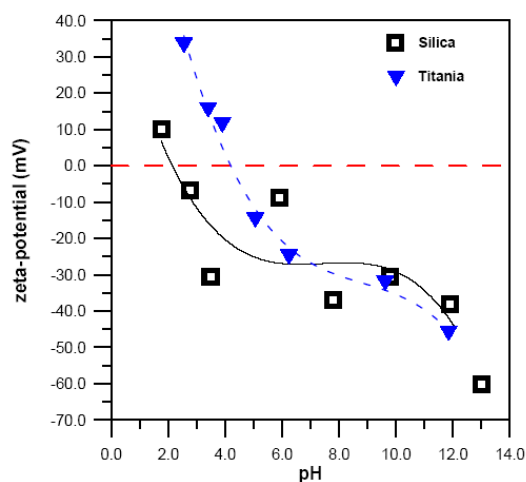


圖 14： SiO_2 和 TiO_2 的表面電位與 pH 值的關係曲線

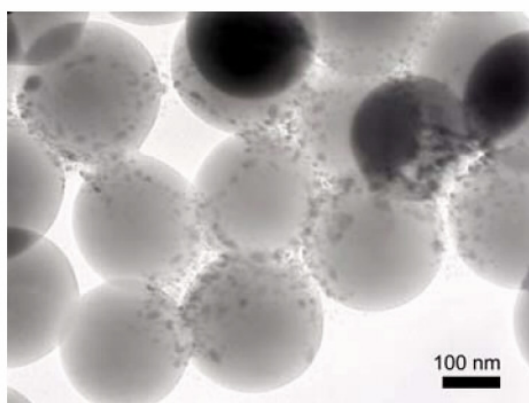


圖 15： $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 的實驗合成結果

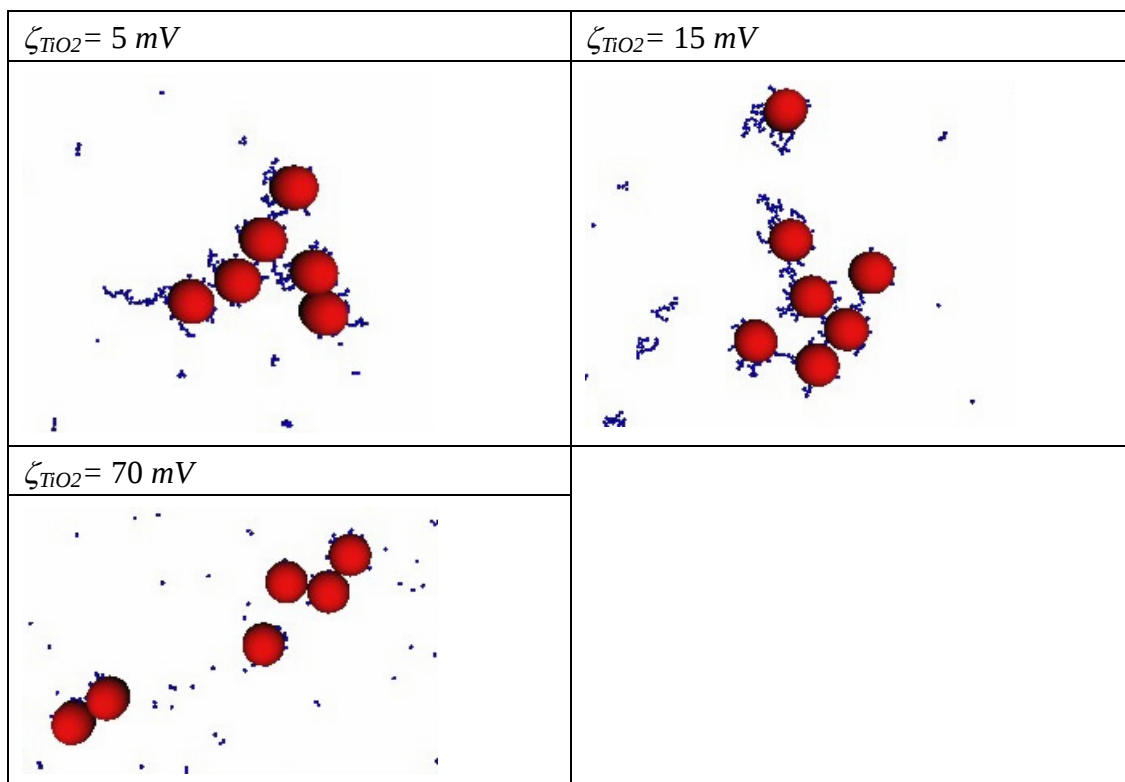


圖 16：SiO₂ /TiO₂ 的模擬結果

5.3 討論

本研究案中，膠體顆粒的粒間作用機制，包括 DLVO 與布朗運動的理論，及其相對應的數值模型，已進行詳細的探討；另外，隨機布朗運動機制也已成功整合於一新開發的物件導向離散元素模擬系統中，達到預期的研究目標。本案所開發的離散元素膠體粒子模擬程式的應用案例，配合相關實驗結果，提供膠體粒子在溶液中的動態行為視覺化呈現後，有助於對製程中各種控制變因的影響程度的了解。

另外隨著布朗運動與離散元素膠體粒子模擬程式的整合，更衍生出以下的研究發展方向：

1. 對於實驗與模擬結果，發展相對應的定量比較方法，以量化製程中各種控制變因的影響程度。
2. 膠粒與膠粒以及膠粒與溶液之間，除前述的粒間作用機制外，尚存在相當多種複雜的交互作用機制，如高分子空間斥力、厭水作用力、微結構作用力、溶解作用力、局部動態的流體力場及奈米尺度的特殊效應等。上述的各種粒間作用，有些目前僅止於定性的研究，有些則因作用機制太過複雜，數值模型理論尚未完備。然而，在本研究開發的物件導向程式架構下，只要相關的數值模型理論完整，即可配合修正模擬程式中的粒間作用機制，從事更進一步的研究。

六、研究成果自評

本計畫已按原計畫內容執行，旨在探討與發展從事奈米膠粒粒間作用研究所需的多尺度模擬之理論方法與計算方式，已達成的目標也符合原計畫的預期。

本計畫的研究成果適合在學術期刊發表，我們目前已將相關的初步的成果發表於於國際與國內會議 [25-28]，部分成果亦整理於參與學生之碩士論文中 [29]。有關於布朗運動的基礎理論與模擬，與其相關於 DLVO 的耦合，未來再配合相關實驗證據，應可進一步的將成果發表於膠粒基礎研究的國際期刊²。而關於單徑光閘晶體堆疊製程模擬與雙徑膠粒殼核結構製程模擬則將計畫發表於陶瓷膠粒應用研究的國際期刊³。

參考文獻

- [1] R. W. Siegel, E. Hu and M. C. Roco, "Nanostructure science and technology, a worldwide study," WTEC panel on nanostructure science and technology, R&D status and trends in nanoparticles, nanostructured materials, and nanodevices, (1999).
- [2] M.C. Roco, S. Williams and P. Alivisatos eds., "Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade," National Science and Technology Council, Committee on Technology, Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology (IWGN), September, (1999).
- [3] H.-C. Meng, A. Balaguer, Y. Shyu, F.-T. Hwang, C.-Y. Chen, Y.-L. Luo eds., "Nanostructured Materials: The Materials for 21st Century," Science and Technology Information Center, National Science Council, Taiwan, August, (2001).
- [4] C. J. Lin, W. J. Wei, T. Iwai, C. W. Hong and P. Greil, "Discrete element method (DEM) simulation and processing of Mo/Al₂O₃ granules in a fluidizing bed," *Proc. National Science Council*, Part A: Phys. Sci. Eng., Vol. 24, No. 5, pp. 394-404, (2000).
- [5] R. G. Horn, "Surface force and their action in ceramic materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5), pp. 1117-1135, (1990).
- [6] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2nd Edition, Oxford University Press, New York, NY, USA, (2001).
- [7] C. W. Hong, "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(10), pp. 2517-2524, (1997).
- [8] C. W. Hong, "From long-range interaction to solid-body contact between colloidal surfaces during forming," *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18, pp. 2159-2167, (1997).
- [9] C. W. Hong, "Discrete element modeling of colloidal packing dynamics during centrifugal casting," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104(9), pp. 793-795, (1996).
- [10] P. Greil, J. Cordelair, A. Benzold "Discrete Element Simulation of Ceramic Powder Processing," *Z. Metallkd.*, 92, pp. 682-689, (2001).
- [11] J. S. Reed, *Principles of Ceramic Processing* 2nd ed., John Wiley & Sons, NY, (1995).
- [12] W.B. Russel, D.A. Saville and W.R.Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, (1989).

² 初步構想是將成果發表於 Journal of Colloidal and Interface Science。

³ 初步構想是將成果發表於 Journal of the American Ceramic Society。

- [13] D.L. Ermak and Y. Yeh, "Equilibrium electrostatic effects on the behavior of polyions in solution: polyion-mobile ion interaction", *Chem. Phys. Lett.* 2(24), pp. 243-248, (1974).
- [14] D.L. Ermak and H. Buckholz, "Numerical integration of the langevin equation: Monte Carlo simulation", *J. Comput. Phys.* 35, pp. 169-182, (1979).
- [15] W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen, "Algorithms for Brownian dynamics", *Mol. Phys.* 45, pp. 637-647, (1982).
- [16] M.P. Allen and D.J. Tildsley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford Science Publication, Oxford, UK, (1987).
- [17] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons. Inc., New York, USA, (1992).
- [18] Deutch, J.M. and Oppenheim, I., "Molecular theory of brownian motion for several particles," *J. Chem. Phys.* 54(8), 3547, (1971).
- [19] Stroustrup, B. *The C++ Programming Language*, 3rd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, New York, U.S.A., (1997).
- [20] Gamma, E., Helm, R., Johnson, R., Vlissides, J., *Design Patterns: Elements of Reusable Object-Oriented Software*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, U.S.A., (1995).
- [21] C. T. Yang, *A Versatile Discrete Object Simulation System*, Ph.D. Thesis, Department of Civil Engineering, National Taiwan University, Taiwan, 2004.
- [22] 陳詩華 (2004), 離散元素分析之後處理圖形程式系統開發與應用, 台灣大學土木工程學研究所碩士論文。
- [23] 陳婷瑋 (2002), 二氧化矽光閘晶體的製備與分析, 台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文。
- [24] Yu, B.Y. and Wei, W.J., "Investigation on assembly and interparticle force of photonic bandgap crystals with mobo-dispersive SiO₂/TiO₂ particles," 2003 奈米國家型科技計劃—商機探討暨成果發表會論文集, 奈米國家型科技計劃辦公室, pp. 337-339, (2003).
- [25] J.-F. Li, W.-H. Yu, C.-S. Chen, W.-C. J. Wei, "Modeling nanosized colloidal particle interactions with Brownian dynamics using discrete element method," *Nanotech 2003*, February, San Francisco, USA, (2003). (由本計畫支持)
- [26] J.-F. Li, C.-T. Yang, B.-Y. Yu, C.-S. Chen and W.J. Wei, "Modeling Motion and Interaction of Nanosized Bimodal Colloids with Discrete Element Method," *IUMRS International Conference in Asia*, HsinChu, Taiwan, 6 pages (2004). (accepted, 由本計畫支持)
- [27] J.-F. Li, C.-T. Yang, C.-S. Chen and W.-C. J. Wei, "Packing Simulation of Colloidal Particle Sedimentation for Photonic Bandgap Crystals," Abstract, 2004 Annual Meeting & Exposition of the American Ceramic Society, Indianapolis, USA, (2004). (由本計畫支持)
- [28] 李劍鋒、游文淮、陳俊杉 (2003), "奈米膠粒聚結動態行為之計算模擬研究", 2003

奈米國家型科技計劃－商機探討暨成果發表會論文集，奈米國家型科技計劃辦公室，第395-398頁（由本計畫支持）。

- [29] 游文淮 (2003)，以離散元素法模擬膠粒粒間作用與布朗運動之研究，台灣大學土木工程學研究所碩士論文。